

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-285334

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

C23C 16/26
B82B 3/00
C01B 31/02

(21)Application number : 2001-084315

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 23.03.2001

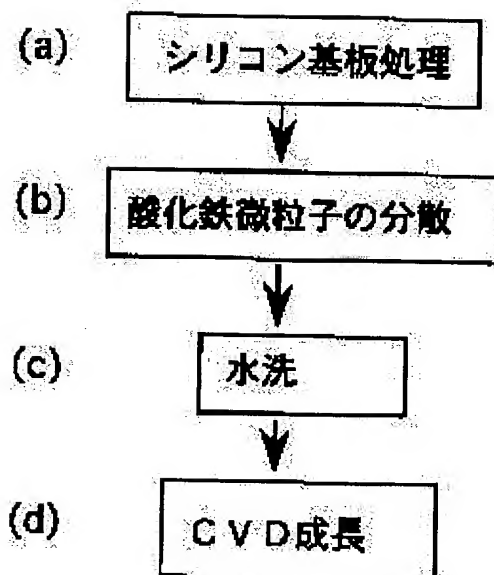
(72)Inventor : HONMA YOSHIKAZU
KUNIR PURABUHA KARAN
OGINO TOSHIRO

(54) METHOD FOR GROWING CARBON NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for growing a carbon nanotube on a silicon substrate.

SOLUTION: In the method for growing a carbon nanotube in which hydrocarbon is reacted with the surface of a silicon substrate in the presence of a catalyst, and a carbon nanotube is grown, the above catalyst consists of the oxide of a transition metal. By using the oxide of the transition metal as a catalyst, the carbon nanotube can efficiently be grown on to the silicon substrate. Thus, the method can be applied to a process where the carbon nanotube is formed on the specified position of the silicon substrate, and the carbon nanotube is bonded with the other silicon element, and can bring a great improvement on the application of the carbon nanotube to the element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-285334
(P2002-285334A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	4 K 0 3 0
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-84315(P2001-84315)

(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社
東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 本間 芳和

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72) 発明者 クニール プラブハカラン

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

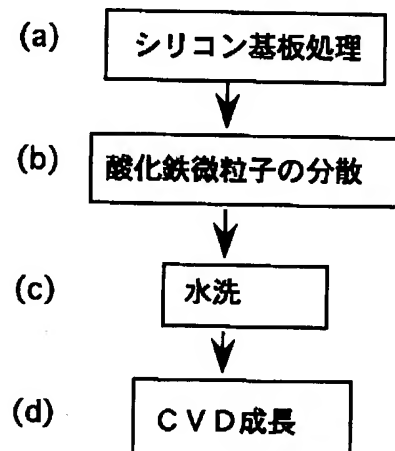
(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ成長方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン基板上にカーボンナノチューブを成長する方法を提供する。

【解決手段】 シリコン基板上に触媒の存在下に炭化水素を反応させ、カーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブ成長方法において、前記触媒は遷移金属の酸化物であることを特徴とする。

【効果】 遷移金属酸化物を触媒として使用することにより、シリコン基板上に効率よくカーボンナノチューブを成長させることができる。したがって、シリコン基板の特定の位置にカーボンナノチューブを形成して他のシリコン素子と結合する工程に応用することができ、カーボンナノチューブの素子応用に多大な進歩をもたらすことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒の存在下に炭化水素を反応させ、シリコン基板上にカーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブ成長方法において、前記触媒は遷移金属の酸化物であることを特徴とするカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項2】前記炭化水素は600℃以上の温度で反応させることを特徴とする請求項1記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項3】前記触媒として、鉄酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物より選択された一種以上の微粒子を用いることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノチューブ成長方法。

【請求項4】前記遷移金属の酸化物をシリコン基板上に薄膜として設けることを特徴とする請求項1から3記載のいずれかのカーボンナノチューブ成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン基板上に選択的にカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブ成長方法に関する。主な産業上の利用分野は、カーボンナノチューブを利用した微細素子の作製である。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、直径はナノメートルスケールでありながら長さは制限を受けない構造を持ち、機械的および電子物性的に特異な性質を有することから、様々な分野への応用が検討されている。

【0003】特に、構造や直径によって金属的にも半導体的にもなることから、ナノサイズの電子素子の構築に重要な役割を果たすことが期待されている。電子素子への応用を考えた場合、シリコン基板上に位置やサイズを制御してカーボンナノチューブを形成することが重要になる。

【0004】従来のシリコン基板上へのカーボンナノチューブの成長技術は、遷移金属を触媒として炭化水素を600～1000℃程度の温度で反応させるCVD(chemical vapor deposition)法が用いられている。これには炭化水素の熱分解のみのCVD法とプラズマを併用するプラズマCVD法がある。

【0005】金属触媒としては鉄、コバルト、ニッケルやそれらの混合物がよく用いられている。これらの金属をシリコン基板上に蒸着して薄膜を形成し、それを熱処理することにより微粒子に変えて高温の炭化水素ガスに曝し、カーボンナノチューブを成長させる。

【0006】また、別の方法で作製したこれらの遷移金属の微粒子を直接シリコン基板上に付着させて、同様に高温の炭化水素ガスに曝し、カーボンナノチューブを成長させる。これらの金属触媒がシリカやシリコン酸化膜上にある場合、カーボンナノチューブが効率よく成長す

る。しかし、直接シリコン基板上に触媒金属を蒸着したり、触媒微粒子を付着させた場合には、カーボンナノチューブが全く成長しないか、成長してもその確率が極めて低い。

【0007】電子素子への応用を想定すると、シリコン基板の特定位置に形成した微粒子触媒から直接ナノチューブを成長させることが必要である。しかし、従来技術では酸化物の上でしかカーボンナノチューブが効率よく成長しないので、シリコン素子との組み合わせに制約を受けるという問題がある。例えば、酸化物や配線を介さずにシリコンとカーボンナノチューブを直接結合することができないという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来のカーボンナノチューブ成長方法における上記の問題を解決し、シリコン基板上にカーボンナノチューブを成長する方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明によるカーボンナノチューブ成長方法は、シリコン基板上に触媒の存在下に炭化水素を反応させ、カーボンナノチューブを成長させるカーボンナノチューブ成長方法において、前記触媒は遷移金属の酸化物であることを特徴とする。

【0010】

【作用】シリコン基板上に置かれた遷移金属の酸化物薄膜や微粒子は、高温、例えば600℃以上の熱処理により還元される。これは、シリコン酸化物の方が遷移金属酸化物よりも熱力学的に安定であるため、酸素と金属元素との結合が切れて酸素とシリコンの結合が形成されるためである。

【0011】このため、還元された遷移金属とシリコン基板との界面にはシリコン酸化物が形成される。シリコン基板上で遷移金属によるカーボンナノチューブ成長が起こりにくい原因は明らかではないが、遷移金属とシリコン基板との界面におけるシリサイドの形成が関与しているものと予想される。遷移金属酸化物を用いた場合には、界面での遷移金属元素とシリコンとの反応が新たに形成されたシリコン酸化膜により抑制されるので、その上の遷移金属触媒の作用が失われないものと考えられる。

【0012】すなわち、遷移金属の酸化物をシリコン基板上に用いると、シリコン酸化物上に遷移金属触媒を用いた場合と同様な状況を作り出すことができる。しかも、シリコン酸化物は遷移金属触媒とシリコン基板との間に自己整合的に形成されるので、予めシリコン基板の酸化を行ったり部分的にカーボンナノチューブを成長するための酸化膜のパターニングを行う必要がない。

【0013】

【実施例1】具体的な例として、シリコン基板上にカー

ボンナノチューブを形成する条件を図1の工程図を用いて説明する。すなわち、洗浄等の前処理を行ったシリコン基板に(図1(a))、平均直径が20nmの酸化鉄(Fe_2O_3)微粒子を分散させる。このとき、シリコン基板の表面の自然酸化膜を残したままでもよいし、前処理として希フッ酸で酸化膜を除去してもよい(図1(b))。

【0014】また、硫酸と過酸化水素の混合液等で化学酸化した薄い酸化膜を形成してもよい。これらの薄い酸化膜は希ガスあるいは水素雰囲気中で例えば800℃以上に加熱することにより蒸発させることができる。

【0015】酸化鉄微粒子分散法の一例を以下に述べる。適量の酸化鉄微粒子をエチルアルコールに入れ、塊が残らないようによく攪拌する。この中にシリコン基板を含浸する。このとき、超音波洗浄器を用いて微粒子の分散化を促進してもよい。

【0016】次に、酸化鉄微粒子が付着したシリコン基板を純水で洗浄し、余分な微粒子の塊を除去する(図1(c))。この後は従来用いられている方法に従ってカーボンナノチューブを成長する(図1(d))。

【0017】ここでは、メタンの熱分解CVDを用いた例を記述する。酸化鉄微粒子を付着させたシリコン基板をCVD炉にセットし、アルゴンガスを流しながら成長温度である900℃まで昇温する。温度が安定したらメタンガスあるいはメタンを含んだ混合ガスに切り替え、カーボンナノチューブの成長を行う。

【0018】酸化鉄微粒子は最初の昇温過程中ないしはカーボンナノチューブの成長過程の初期に還元されて鉄

の微粒子になっており、触媒として作用する。所定の時間ナノチューブの成長を行った後、原料ガスを再び希ガスに切り替え、降温する。なお、酸化鉄微粒子の代りにニッケルやコバルトの酸化物微粒子を用いても、同様な効果があった。すなわち、本発明によれば、前記触媒として、鉄酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物より選択された一種以上の微粒子を良好に用いることができる。

【0019】以上の実施例では酸化鉄微粒子を用いた場合を説明したが、遷移金属の酸化物を薄膜として使用した場合にも、同様な効果が期待できる。すなわち、薄膜の場合にも、高温での熱処理により酸化物が還元されて遷移金属の微粒子に変化し、金属微粒子とシリコン基板との界面にシリコン酸化物が選択的に残留する。したがって、酸化物微粒子を用いた場合と同じ効果が生じる。

【0020】

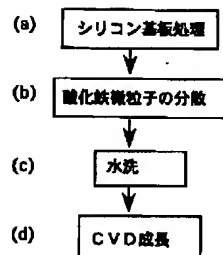
【発明の効果】以上述べてきたように、遷移金属酸化物を触媒として使用することにより、シリコン基板上に効率よくカーボンナノチューブを成長させることができる。したがって、シリコン基板の特定の位置にカーボンナノチューブを形成して他のシリコン素子と結合する工程に応用することができ、カーボンナノチューブの素子応用に多大な進歩をもたらすことができる。

【図面の簡単な説明】

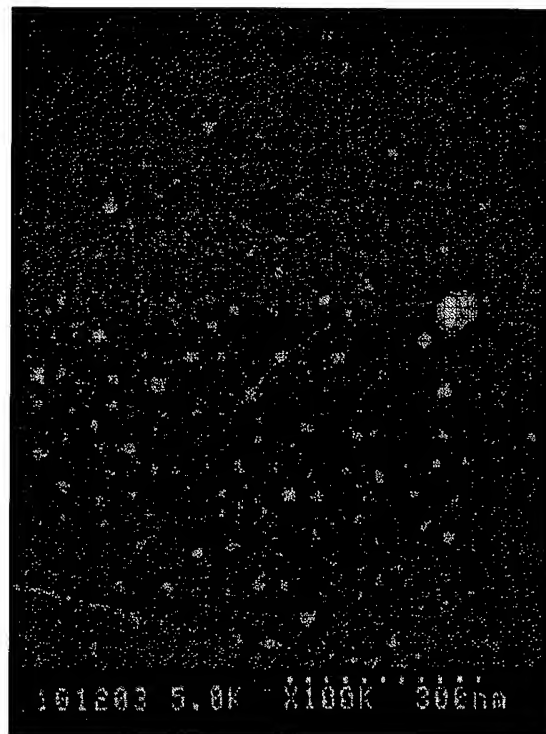
【図1】本発明の実施の形態におけるカーボンナノチューブ成長方法の工程図。

【図2】本発明の実施例により形成したシリコン基板上のカーボンナノチューブの走査電子顕微鏡写真。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 荻野 俊郎

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB00 CB09 CC03 CC06
CC08
4K030 AA09 AA22 BA27 CA04 CA12
FA10 JA10

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the carbon nanotube growth approach which forms a carbon nanotube alternatively on a silicon substrate. Main Field of the Invention is production using a carbon nanotube of a detailed component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Though the diameter of a carbon nanotube is a nano meter scale, the length has the structure where a limit is not received and the application to various fields from having a property mechanical and unique in electronic physical properties is considered.

[0003] Since it becomes in semi-conductor also metallicity with structure or a diameter especially, playing a role important for construction of the electronic device of nano size is expected. When the application to an electronic device is considered, it becomes important to control a location and size and to form a carbon nanotube on a silicon substrate.

[0004] CVD (chemical vapor deposition) to which the growth technique of the carbon nanotube to the conventional silicon substrate top makes transition metals a catalyst, and a hydrocarbon is made to react at the temperature of about 600-1000 degrees C -- law is used. There is a plasma-CVD method which uses together the CVD method and plasma of only a pyrolysis of a hydrocarbon in this.

[0005] As a metal catalyst, iron, cobalt, nickel, and those mixture are used well. These metals are vapor-deposited to silicon substrate, a thin film is formed, by heat-treating it, it changes into a particle, and puts to hot hydrocarbon gas, and a carbon nanotube is grown up.

[0006] Moreover, the particle of these transition metals produced by the option is made to adhere to a direct silicon substrate, it puts to hot hydrocarbon gas similarly, and a carbon nanotube is grown up. When these metal catalysts are on a silica or silicon oxide, a carbon nanotube grows efficiently. However, when a catalyst metal is vapor-deposited a direct silicon substrate or a catalyst particle is made to adhere, the probability is very low, even if a carbon nanotube does not grow at all or it grows up.

[0007] If the application to an electronic device is assumed, it is required to grow up a direct nanotube from the particle catalyst formed in the specific location of a silicon substrate. However, since a carbon nanotube grows efficiently on an oxide with the conventional technique, the problem of receiving constraint is in combination with a silicon component. For example, there is a problem that silicon and a carbon nanotube cannot be coupled directly, without minding oxide and wiring.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention tends to solve the above-mentioned problem in the conventional carbon nanotube growth approach, and tends to offer the approach of growing up a carbon nanotube on silicon substrate.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the carbon nanotube growth approach by this invention makes a hydrocarbon react under existence of a catalyst on a silicon substrate, and it is characterized by said catalyst being the oxide of transition metals in the carbon nanotube growth approach of growing up a carbon nanotube.

[0010]

[Function] The oxide thin film and particle of the transition metals placed on the silicon substrate are returned according to an elevated temperature, for example, heat treatment of 600 degrees C or more. Since the silicon oxide is thermodynamically more stable than a transition-metal oxide as for this, it is because association with oxygen and a metallic element goes out and association of oxygen and silicon is formed.

[0011] For this reason, a silicon oxide is formed in the interface of the transition metals and the silicon substrate which

were returned. Although the cause by which the carbon nanotube growth by transition metals cannot take place easily on a silicon substrate is not clear, it is expected that formation of the silicide in the interface of transition metals and silicon substrate is involving. Since the reaction of the transition-metals element in an interface and silicon is controlled by the newly formed silicon oxide when a transition-metals oxide is used, it is thought that an operation of the transition metal catalyst on it is not lost.

[0012] That is, if the oxide of transition metals is used for a silicon substrate, the same situation as the case where a transition metal catalyst is used on a silicon oxide can be made. And since a silicon oxide is formed in self align between a transition metal catalyst and a silicon substrate, it is not necessary to oxidize a silicon substrate beforehand or to perform patterning of the oxide film for growing up a carbon nanotube partially.

[0013]

[Example 1] As a concrete example, the conditions which form a carbon nanotube on a silicon substrate are explained using process drawing of drawing 1. That is, the silicon substrate which pretreated washing etc. is made to distribute the iron-oxide (Fe_2O_3) particle (drawing 1 (a)) and whose average diameter are 20nm. At this time, it may leave the natural oxidation film of the front face of a silicon substrate, and an oxide film may be removed by rare fluoric acid a pretreatment (drawing 1 (b)).

[0014] Moreover, the thin oxide film which carried out chemistry oxidation with the mixed liquor of a sulfuric acid and a hydrogen peroxide etc. may be formed. These thin oxide films can be evaporated by heating at 800 degrees C or more in rare gas or a hydrogen ambient atmosphere.

[0015] An example of an iron-oxide particle variational method is described below. The ferrous-oxide particle of optimum dose is put into ethyl alcohol, and it agitates well so that a lump may not remain. A silicon substrate is sunk into this. At this time, decentralization of a particle may be promoted using an ultrasonic washer.

[0016] Next, pure water washes the silicon substrate to which the iron-oxide particle adhered, and the lump of an excessive particle is removed (drawing 1 (c)). According to the approach used conventionally, a carbon nanotube is grown up after this (drawing 1 (d)).

[0017] Here, the example which used the pyrolysis CVD of methane is described. The silicon substrate to which the iron-oxide particle was made to adhere is set to a CVD furnace, and the temperature up of the argon gas is carried out to 900 degrees C which is growth temperature with a sink. If temperature is stabilized, it will change to the mixed gas containing methane or methane, and a carbon nanotube is grown up.

[0018] It is returned in early stages of the growth process of the inside of the first temperature up process, or a carbon nanotube, and the ferrous-oxide particle is an iron particle, and acts as a catalyst. After growing up a predetermined time amount nanotube, material gas is again changed to rare gas, and is lowered. In addition, even if it used the oxide particle of nickel or cobalt instead of the ferrous-oxide particle, there was same effectiveness. That is, according to the invention, the particle more than a kind chosen from a ferric acid salt, cobalt oxide, and a nickel oxide can be used good as said catalyst.

[0019] Although the above example explained the case where an iron-oxide particle was used, the same effectiveness can be expected also when the oxide of transition metals is used as a thin film. That is, also in the case of a thin film, oxide is returned by heat treatment in an elevated temperature, it changes to the particle of transition metals, and a silicon oxide remains alternatively to the interface of a metal particle and a silicon substrate. Therefore, the same effectiveness as the case where an oxide particle is used arises.

[0020]

[Effect of the Invention] As stated above, a carbon nanotube can be efficiently grown up on a silicon substrate by using transition-metals oxide as a catalyst. Therefore, it can apply to the process which forms a carbon nanotube in the specific location of a silicon substrate, and is combined with other silicon components, and a great advance can be brought to component application of a carbon nanotube.

[Translation done.]